

Apparatus for and method of analyzing carbon isotopes

Patent Number: ☐ US5929442
Publication date: 1999-07-27
Inventor(s): HIGASHI YOJI (JP)
Applicant(s): JAPAN RADIO CO LTD (JP)
Requested Patent: ☐ JP9297061
Application Number: US19970827408 19970327
Priority Number(s): JP19960110993 19960501
IPC Classification: G01N21/35
EC Classification: G01N21/39
Equivalents: ☐ DE19715685, ☐ GB2312743, JP3274605B2

Abstract

The light absorption spectrum of carbon isotopes $^{12}\text{CO}_2$ and $^{13}\text{CO}_2$ is measured highly accurately within a short period of time to determine a carbon isotopic abundance ratio highly accurately and reliably. Laser light emitted from a laser diode, which has been slightly modulated with a frequency f and swept in wavelength, passes through a specimen cell and is applied to a photodetector, which produces an electric signal converted from the detected laser light. $2f$ components of $^{12}\text{CO}_2$ and $^{13}\text{CO}_2$ of the light absorption spectrum are detected by a lock-in amplifier, and $3f$ components of $^{12}\text{CO}_2$ and $^{13}\text{CO}_2$ of the light absorption spectrum are detected by a lock-in amplifier. Spectral intensities of $^{12}\text{CO}_2$ and $^{13}\text{CO}_2$, which correspond to zero-cross points of the $3f$ components, are determined from peak values at three points of each of the $2f$ components, and a carbon isotopic abundance ratio of $^{12}\text{CO}_2$ and $^{13}\text{CO}_2$ is determined from a ratio of the spectral intensities.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-297061

(43) 公開日 平成9年(1997)11月18日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 1 J 3/42

G 0 1 N 21/39

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 1 J 3/42

G 0 1 N 21/39

U

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平8-110993

(22) 出願日

平成8年(1996)5月1日

(71) 出願人 000004330

日本無線株式会社

東京都三鷹市下連雀5丁目1番1号

(72) 発明者 東 陽二

東京都三鷹市下連雀5丁目1番1号 日本

無線株式会社内

(74) 代理人 弁理士 千葉 剛宏 (外1名)

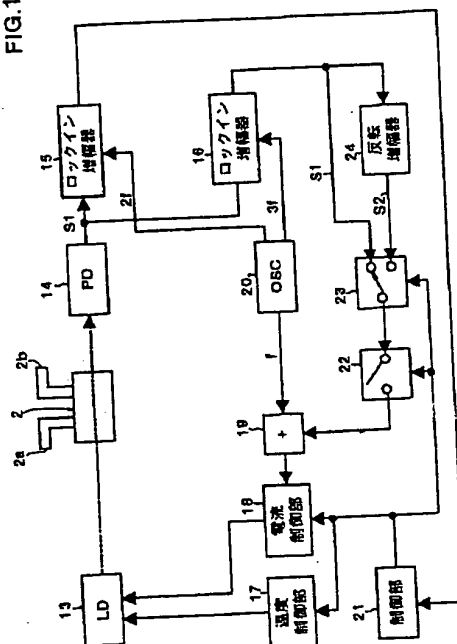
(54) 【発明の名称】 炭素同位体分析装置

(57) 【要約】

【課題】 $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルを高精度かつ短時間に測定することを可能とし、しかも炭素の安定同位体の精度信頼性の高い存在比（同位体比）を求めることを可能とする。

【解決手段】 周波数 f で僅かに変調されかつ波長掃引された $2\mu\text{m}$ 帯の半導体レーザ (LD) 13 から出射されるレーザ光を、呼気試料セル 2 内を通過させ、光検出器 14 により光電変換信号を得る。光電変換信号中の光吸収成分の $2f$ 成分をロックイン増幅器 15 により検出し、一方、光吸収スペクトルの $3f$ 成分をロックイン増幅器 16 により検出する。 $3f$ 成分のゼロクロス点に対応する $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ の $2f$ スペクトル信号強度を上下3点のピーク値より求め、求めた両スペクトルの強度比より炭素の同位体比を算出する。

FIG.1



【特許請求の範囲】

【請求項1】光吸収スペクトルより炭素の同位体比を分析する装置において、

2 μ m帯の半導体レーザと、

前記半導体レーザの発振波長を掃引する手段と、

前記半導体レーザに周波数 f の変調をかける発振器と、
CO₂の試料セルを通過したレーザ光から光吸収スペクトルを検出する光検出器と、

前記光吸収スペクトルの2 f 成分を検出するロックイン増幅器と、

前記光吸収スペクトルの3 f 成分を検出するロックイン増幅器と、

前記ロックイン増幅器で検出した3 f 成分のゼロクロス点に前記半導体レーザの発振波長をロックする手段とを有し、

¹²CO₂と¹³CO₂のスペクトル強度を、各々の前記2 f スペクトルの上下3点のピーク値より求め、求めた両スペクトルの強度比より炭素の同位体比を検出することを特徴とする炭素同位体分析装置。

【請求項2】光吸収スペクトルより炭素の同位体比を分析する装置において、

2 μ m帯の半導体レーザと、

前記半導体レーザの発振波長を掃引する手段と、

前記半導体レーザに周波数 f の変調をかける発振器と、
CO₂の試料セルを通過したレーザ光から光吸収スペクトルを検出する光検出器と、

前記光吸収スペクトルの2 f 成分を検出するロックイン増幅器と、

CO₂の参照セルと、

前記参照セルを通過したレーザ光から光吸収スペクトルを検出する光検出器と、

前記参照セルに係る光吸収スペクトルの3 f 成分を検出するロックイン増幅器と、

前記ロックイン増幅器で検出した3 f 成分のゼロクロス点に前記半導体レーザの発振波長をロックする手段とを有し、

¹²CO₂と¹³CO₂のスペクトル強度を、前記試料セルに係る各々の2 f スペクトルの上下3点のピーク値より求め、求めた両スペクトルの強度比より炭素の同位体比を検出することを特徴とする炭素同位体分析装置。

【請求項3】光吸収スペクトルより炭素同位体比を分析する装置において、

2 μ m帯の半導体レーザと、

前記半導体レーザの発振波長を掃引する手段と、

前記半導体レーザに周波数 f の変調をかける発振器と、
CO₂の試料セルを通過したレーザ光から光吸収スペクトルを検出する光検出器と、

前記光吸収スペクトルの2 f 成分を検出するロックイン増幅器と、

前記検出した2 f 成分の信号のピーク値を検出する手段

とを有し、

前記ピーク値を検出する手段により求めた、¹²CO₂と¹³CO₂の2 f スペクトルの各3点のピーク値より両スペクトルの強度を求め、求めた両スペクトルの強度比より炭素の同位体比を検出することを特徴とする炭素同位体分析装置。

【請求項4】光吸収スペクトルより炭素同位体比を分析する装置において、

2 μ m帯の半導体レーザと、

前記半導体レーザの発振波長を掃引する手段と、

前記半導体レーザに周波数 f の変調をかける発振器と、
CO₂の試料セルを通過したレーザ光から光吸収スペクトルを検出する光検出器と、

前記光吸収スペクトルの2 f 成分を検出するロックイン増幅器と、

前記検出した2 f 成分の信号のピーク値を検出する手段と、

前記検出した2 f 成分を微分して3 f 成分の信号を生成する手段とを有し、

前記3 f 成分のゼロクロス点において、¹²CO₂と¹³CO₂の各々の前記2 f スペクトルの上下3点のピーク値を求め、求めた両スペクトルの強度比より炭素の同位体比を検出することを特徴とする炭素同位体分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、CO₂試料に光を照射しその光吸収スペクトルより炭素の同位体比を分析する炭素同位体分析装置に関する。

【0002】

【従来の技術】炭素原子には質量数が11(¹¹C)、12(¹²C)、13(¹³C)、14(¹⁴C)の同位体が存在する。これらの中で、¹²Cと¹³Cは安定同位体であり、放射性同位体である¹¹Cと¹⁴Cとは異なり、放射線被爆がなく安全である。そのため、医療分野において、その利用が積極的に研究されている。特に最近ではヘリコバクターピロリ(HP)の胃内感染と胃潰瘍との関連が内科領域で大きな話題となっており、HPの感染の診断に¹³C-尿素呼吸検査が採用されるようになってきている。この¹³C-尿素呼吸検査には、炭素の安定同位体分析装置が必須である。また、¹³C-尿素呼吸検査は臨床で施行されるので、小型であって、簡便かつ迅速に分析でき、しかも信頼性が高く、そして廉価な装置が望ましい。

【0003】従来、このような用途の炭素同位体分析装置として、質量分析法を用いた質量分析計と赤外分光分析法を用いた分光分析計が知られている。質量分析計は高精度であるが操作が難しく、高価である等の問題があり、一方、分光分析計は簡便で廉価であるが低精度である等の問題がある。

【0004】これらの問題を解決する新しい炭素同位体

分析装置としてレーザ分光法を用いた分析装置がある。レーザ分光法を用いた分析装置として $1.6\mu\text{m}$ 帯の半導体レーザ(LD)を用いた装置が提案されている(レーザ分光法を用いた同位体分析計と ^{13}C 呼吸検査への応用(I I)、 ^{13}C 医学、VOL. 4、PP8-9、1994)。この分析装置は、III-V族のInGaAsP系材料を用いた $1.6\mu\text{m}$ 帯のDFB(分布帰還)型のLDを採用しており、このLDは常温でシングルモード発振することができ、また、小型で信頼性が高い。そして、LDの温度と駆動電流を制御することにより簡単に波長掃引できる等、実用上多くの特徴があり、このLDを用いることにより簡便で迅速な分析が行える。

【0005】しかし、 $1.6\mu\text{m}$ 帯の CO_2 光吸収スペクトルの吸収強度が小さいので、吸収量を増加させるためには、呼吸中の CO_2 (人の呼吸中の CO_2 濃度は2~5%程度)を前処理装置で濃縮した後に分析する必要がある。 CO_2 の濃縮法は呼吸に含まれる CO_2 を液体窒素を用いて固体化(ドライアイス状)した後に、他の N_2 、 O_2 等の不要ガスを真空ポンプで排出して行うので、濃縮のための前処理装置が必要となり、装置が大型で高価となる。また、液体窒素が必要なので、運用コストも高くなる。さらには、液体窒素は任意の適当な場所ですぐに入手できないので使用場所が限られる等の問題もある。

【0006】この対策として、波長 $2.0\mu\text{m}$ 、 $4.3\mu\text{m}$ 近辺に $^{13}\text{CO}_2$ の吸収強度が大きいスペクトル(同位体分析においてはCの天然存在比は $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \approx 1/99$ なので $^{13}\text{CO}_2$ の吸収強度大のスペクトル選定が必要)が存在することが分かっているが、III-V族のInGaAsP系のLDは前記波長範囲では室温で連続発振しないので使用することができなかった(表1.2ダブル・ヘテロ接合結晶とレーザ発振波長、半導体レーザと応用技術、工学社、P48)。

【0007】また、IV-IV族の鉛塩系材料を用いたLDは波長 $4\sim 30\mu\text{m}$ 間で発振はするが常温で連続発振しないので液体ヘリウム、液体窒素等を用いた大型の冷凍機が必要である。さらに、このLDを超低温(4K、または77K)に冷却するために真空断熱構造とした高価なクライオスタットが必要である。これらにより装置が大型化し、したがって扱い難く、高価となるので臨床の場での使用には適さない。

【0008】これらの問題を解決するために $2\mu\text{m}$ 帯で常温でシングルモード発振をするLD励起固体レーザをレーザ分光光源に用いた炭素同位体分析装置がある。図6にその装置を示す。図6において、1はLD励起Tm:YAG固体レーザ、2は試料セル、3は光検出器、4はロックイン増幅器(ロックインアンプともいう)である。5は図7に示す圧電素子12を制御する圧電素子制御部、6は固体レーザ1の発振光に周波数変調をか

ける発振器である。

【0009】図7に、前記固体レーザ1の概略構成を示す。図7において、7は高出力LD、8はLDの発振光をレーザ共振器に結合させる光学系である。9はTm:YAGロッドであり、LD側の端面aは励起波長に対し透過率が高く、発振波長に対してはHR(High Reflection)のコーティングがなされている。また、レーザ共振器側の端面bは発振波長に対してAR(Anti-Reflection)コーティングがなされている。10は波長選択素子であり、複屈折フィルタの組み合わせやエタロン等である。11はレーザ共振器の出力ミラー、12は出力ミラーに取り付けられた圧電素子を、それぞれ示している。

【0010】図7において、Tm:YAGロッド9の端面aと出力ミラー11により、レーザ共振器が形成される。高出力LD7を出した励起光は、光学系8により、このレーザ共振器の発振のモードに合うようにTm:YAGロッド9に結合される。その結果、高効率でTm:YAGロッド9は励起され、前記共振器によりレーザ発振し、その発振光は、出力ミラー11より取り出される。レーザ共振器中に挿入された波長選択素子10により、その発振波長を $2\mu\text{m}$ 近辺で任意の波長に選択し、かつ掃引を行うことができる。

【0011】また、出力ミラー11に付けられている圧電素子12に適当なバイアス電圧と変調電圧を加えることにより、レーザ共振器長を微小変化させ、発振周波数に変調をかけることができる。

【0012】固体レーザ1は、その発振波長が $^{13}\text{CO}_2$ と $^{12}\text{CO}_2$ の両スペクトルをカバーする範囲を掃引するように制御される。これは、波長選択素子10によって行われる。発振器6からの変調信号は、圧電素子制御部5により増幅され、バイアス電圧と共に、固体レーザ1の圧電素子12に印加される。このようにして、固体レーザ1の発振スペクトルに変調が加えられる。

【0013】上述のように、周波数変調され波長掃引された固体レーザ1からの出力光は、試料セル2に導入される。試料セル2には、 CO_2 の光吸収スペクトルの微細構造が分離できる程度の圧力で、試料ガスの導入口2aより試料が入れられている。その試料セル2内に導入されたレーザ光は内部の試料、即ち、 CO_2 と相互作用し、共鳴吸収が起きる。試料セル2を出た光は、光検出器3により検出され、ロックインアンプ4により、発振器6の周波数と同期のとれた信号のみが検出される。このように同期検波を行う結果、波長掃引時の光出力の変動や、固体レーザ特有のノイズ等が除去でき、S/N比のよい信号を検出することができる。

【0014】検出器3からの信号はロックイン増幅器4により、光吸収スペクトルの形状の2次微分(2fスペクトル)の形として求められる(図8参照)。得られた $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ のそれぞれの光吸収スペクトル信号

のピークの値を求め、その比より $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ の吸収強度の比を得ることにより、同位体比が得られる。

【0015】このように、図6例の装置によれば、 CO_2 の光吸収強度が強い $2\mu\text{m}$ 近辺のスペクトルをロックイン増幅器4を介して測定しており、又、レーザ光をほぼ100%利用しているので、同位体比を高感度で測定できる。結果として、上述の前処理装置等が不要となる。

【0016】しかしながら、図6例の装置では波長選択素子10を制御して波長掃引を行い、図8のようなスペクトル(波長掃引方向のサンプル数は約2000点)を得ており、この波長掃引は波長選択素子10を機械的に超精密に変化させる必要があることから、掃引に時間がかかり分析時間が大幅に長くなるという問題がある。この場合、 $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ のスペクトルを測定する時間間隔が長いと、その間にガスの吸着・温度変化等により試料ガスの圧力が変動してしまい、結果として異なった圧力のスペクトルを測定することになり測定精度が低下するという問題もある。さらに、超精密に波長選択素子10を制御しているので、振動、熱等の外乱に弱くなり装置の信頼性が低い等の問題もある。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、このような課題を考慮してなされたものであって、 $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルを高精度かつ短時間に測定することを可能とし、しかも炭素の安定同位体の精度信頼性の高い存在比を求めることを可能とする炭素同位体分析装置を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】この発明は、例えば、図1に示すように、光吸収スペクトルより炭素の同位体比を分析する装置において、 $2\mu\text{m}$ 帯の半導体レーザ13と、半導体レーザの発振波長を掃引する手段21、18と、半導体レーザに周波数 f の変調をかける発振器20と、 CO_2 の試料セル2を通過したレーザ光から光吸収スペクトルを検出する光検出器14と、光吸収スペクトルの2f成分を検出するロックイン増幅器15と、光吸収スペクトルの3f成分を検出するロックイン増幅器16と、ロックイン増幅器で検出した3f成分のゼロクロス点に半導体レーザの発振波長をロックする手段19、22、23、24とを有し、 $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ のスペクトル強度を、各々の前記2fスペクトルの上下3点のピーク値より求め、求めた両スペクトルの強度比より炭素の同位体比を検出することを特徴とする。

【0019】また、この発明は、例えば、図4に示すように、光吸収スペクトルより炭素の同位体比を分析する装置において、 $2\mu\text{m}$ 帯の半導体レーザ13と、半導体レーザの発振波長を掃引する手段21、18と、半導体レーザに周波数 f の変調をかける発振器20と、 CO_2 の試料セル2を通過したレーザ光から光吸収スペクトル

を検出する光検出器14と、光吸収スペクトルの2f成分を検出するロックイン増幅器15と、 CO_2 の参照セル27と、参照セルを通過したレーザ光から光吸収スペクトルを検出する光検出器14aと、前記参照セルに係る光吸収スペクトルの3f成分を検出するロックイン増幅器16と、ロックイン増幅器で検出した3f成分のゼロクロス点に半導体レーザの発振波長をロックする手段19、22、23、24とを有し、 $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ のスペクトル強度を、前記試料セルに係る各々2fスペクトルの上下3点のピーク値より求め、求めた両スペクトルの強度比より炭素の同位体比を検出することを特徴とする。

【0020】さらに、この発明は、例えば、図5に示すように、光吸収スペクトルより炭素同位体比を分析する装置において、 $2\mu\text{m}$ 帯の半導体レーザ13と、半導体レーザの発振波長を電流制御で掃引する手段21、18と、半導体レーザに周波数 f の変調をかける発振器20と、 CO_2 の試料セル2を通過したレーザ光から光吸収スペクトルを検出する光検出器と、光吸収スペクトルの2f成分を検出するロックイン増幅器15と、前記検出した2f成分の信号のピーク値を検出する手段33とを有し、前記ピーク値を検出する手段により求めた、 $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ の2fスペクトルの各3点のピーク値より両スペクトルの強度を求め、求めた両スペクトルの強度比より炭素の同位体比を検出することを特徴とする。

【0021】さらにまた、この発明は、例えば、図5に示すように、光吸収スペクトルより炭素同位体比を分析する装置において、 $2\mu\text{m}$ 帯の半導体レーザ13と、半導体レーザの発振波長を掃引する手段21、18と、半導体レーザに周波数 f の変調をかける発振器20と、 CO_2 の試料セル2を通過したレーザ光から光吸収スペクトルを検出する光検出器14と、光吸収スペクトルの2f成分を検出するロックイン増幅器15と、検出した2f成分の信号のピーク値を検出する手段33と、検出した2f成分を微分して3f成分の信号を生成する手段34とを有し、3f成分のゼロクロス点において、 $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ の各々の2fスペクトルの上下3点のピーク値を求め、求めた両スペクトルの強度比より炭素の同位体比を検出することを特徴とする。

【0022】

【発明の実施の形態】まず、この発明を概括的に説明する。

【0023】III-V族の AlGaAsP 系材料または InGaAsP 系材料を用いた近赤外域の半導体レーザ(LD)は光通信、光情報処理用として精力的に研究・開発され小型、高効率、高信頼性のものが得られるようになってきている。

【0024】このLDは常温で連続発振し、LDの温度または駆動電流を制御することにより容易に波長可変光源として使用することができる。特に駆動電流の制御に

よりダイナミックに波長の可変制御、すなわち掃引が可能になっている。

【0025】このように実用上優れた特徴を持つLDを用いれば炭素同位体分析装置全体を非常に小型化でき、したがって取り扱いが容易になる。さらに、LDの発振が安定であり、信頼性の高い装置が実現できるという利点も得られる。

【0026】ところで、従来のInGaAsP系材料の発振波長範囲は $\sim 1.65\mu\text{m}$ 程度までが限度であり、高精度にCO₂スペクトルを検出するには前に述べたように採取した呼気のCO₂を濃縮する必要があった。しかし、ごく最近のLDの製作技術の進歩により、InGaAsP系材料を用いてLDの構造を歪超格子量子井戸型にすることにより、従来困難であった $2\mu\text{m}$ 帯でも常温での連続発振が可能となった(“1.95- μm Strained InGaAsP-InP Distributed-Feedback Quantum-Well Laser”, IEEE PHOTONICS TECHNOLOGY LETTERS, VOL. 6, NO. 12, DECEMBER PP. 1415-1417 1994)。

【0027】そこで、この発明では、常温連続発振が可能となった $2\mu\text{m}$ 帯のLDを用いて¹²CO₂と¹³CO₂の光吸収スペクトルのそれぞれの3次微分波形(3fスペクトル)を求め、その3fスペクトルを波長弁別曲線として、その弁別曲線の零クロス点にレーザの発振波長をロックさせて、それぞれの2fスペクトルの3点のピーク値を求め、光吸収強度を得るようにして、短時間(高速)でかつ高精度に同位体比の測定を行うことを可能としたものである。図6例で示した従来技術に係る固体レーザ1では発振波長のダイナミックの制御が難しく実現が困難であったが、 $2\mu\text{m}$ 帯のLDの使用によりこの発明が可能となった。

【0028】以上がこの発明の概括的な説明である。

【0029】次に、この発明の一実施の形態について図面を参照して説明する。なお、理解の容易のために、前記図6～図8に示したものと対応するものには同一の符号を付け、また、図面を再度掲載する繁雑さを回避するために、必要に応じてそれらの図面をも参照して説明する。

【0030】図1はこの発明の一実施の形態の構成を示すブロック図である。図1において、13は上述の $2\mu\text{m}$ 帯でシングルモード発振する半導体レーザ(LD)、2は試料セル、2aは試料ガスの導入口、2bは試料ガスの排出口、14は光検出器、15、16はロックイン増幅器、17はLDの温度制御部、18はLDの電流制御部、20はLDに電流変調を掛けるための発振器で基本周波数fと基本周波数fの2倍、3倍の周波数2f、3fの信号が出力される。19は加算器、21はマイクロコンピュータ等を有する制御部、22は信号経路を切

断または接続するスイッチ、23は2信号より1信号を選択するスイッチ(マルチプレクサ)、24は信号の極性を反転する反転アンプである。

【0031】なお、マイクロコンピュータは、駆動・制御・処理・判断手段等として機能し、周知のように、中央処理装置(CPU)に対応するマイクロプロセッサ(MPU)と、このマイクロプロセッサに接続される入出力装置としてのAD変換回路やDA変換回路、I/Oポート、制御プログラム・システムプログラム・ルックアップテーブル等が予め書き込まれる読み出し専用メモリ(ROM)、処理データを一時的に保存等するランダムアクセスメモリ(RAM:書き込み・読み出しメモリ)、タイマ回路および割り込み処理回路等を1チップに集積したLSIデバイスとして提供されている。

【0032】試料セル2内には試料ガスの導入口2aより予め呼気が導入され、内部は圧力によるスペクトルの広がりがなくなるように低圧にされている。

【0033】LD13の温度は制御部21の制御信号に従って温度制御部17により掃引開始の波長(周波数)となるように制御されている。LD13の駆動電流は制御部21の信号に従って電流制御部18により図2に示すように11、12、…16とステップ状(階段状)に制御される。このステップ状の電流の制御に対応して、LD13の波長(周波数)は図8のa、b、c、d、e、f近辺の波長(周波数)となる。

【0034】また、発振器20によりLD13に周波数fの電流変調が掛けられている。LD13から出力されたレーザ光は試料セル2で¹²CO₂、¹³CO₂と共鳴し吸収され光検出器14で検出される。光検出器14で検出された光は、図3aに波形を示す電気信号(受光信号ともいう。)S1に変換された後に、ロックイン増幅器15で発振器20の基本周波数fの2倍の周波数2fと同期検波されロックイン増幅器15の出力端子31で吸収スペクトルの2fスペクトルの信号強度が測定される。

【0035】この場合、受光信号S1の1次微分信号、すなわち、吸収スペクトルの1f成分(1fスペクトルともいう。)の波形を図3bに示し、ロックイン増幅器15の出力端子31に現れる吸収スペクトルの2f成分(2fスペクトル、2次微分信号ともいう。)の波形を図3cに示す。また、ロックイン増幅器16で発振器20の3倍の周波数3fと同期検波され、吸収スペクトルの3f成分(3fスペクトル、3次微分信号ともいう。)が検出される(図3dの波形参照)。

【0036】この図3dに示す3fスペクトルを波長弁別曲線として用い、この弁別曲線の各ゼロクロス点z1、z2、z3にLD13の発振波長をロックするようにロックイン増幅器16の出力信号がスイッチ23、22、加算器19、電流制御部18を経てLD13の電流にフィードバック制御される。ロックイン増幅器16の

信号は反転アンプ24で極性が反転される。スイッチ22の開閉制御によりフィードバック制御のタイミングを制御している。スイッチ23の切替制御によりフィードバック制御信号の極性を制御している。

【0037】ここで、例えば、制御部21の制御信号によりスイッチ22を開状態（図示の状態）、スイッチ23で非反転信号S1を選択し、制御部21により電流値をI1にした後に、スイッチ22を閉状態にすると、図3cのz1点に対応する図8に示すa点にLD13の発振波長がロックされる。安定にロックされた後にロックイン増幅器15の出力信号を制御部21により数回サンプリングし、平均値を求めa点の信号値（信号強度）を測定する。

【0038】次に、スイッチ22を開状態、スイッチ23で反転信号S2を選択し、制御部21により電流値をI2にした後にスイッチ22を閉状態にすると図3dのz2点に対応する図8のb点にLD13の発振波長がロックされる。ここで、このb点において、a点の測定と同様にしてロックイン増幅器15の出力信号を測定し、b点の信号強度を得る。

【0039】次に、c点（z3点に対応する。）、d点（z1点に対応する。）、g点（z3点に対応する。）の測定には、LD13の電流値をそれぞれI3、I4、I6にして、a点の測定と同様の手順でc、d、g点の信号強度を求め、e点（z2点に対応する。）の測定には、電流値をI5にしてb点の測定と同様の手順でe点の信号強度を求めることができる。

【0040】このようにしてa、b、c、d、e、g点の順に信号強度値を求め、a、b、c点の値より $^{12}\text{CO}_2$ の吸収強度を、d、e、g点の値より $^{13}\text{CO}_2$ の吸収強度を求め、両吸収強度比より同位体比を求める。具体的には、a、b、c、d、e、g各点の信号強度値をそれぞれIa、Ib、Ic、Id、Ie、Igとし、 $^{12}\text{CO}_2$ の吸収強度をXとしたとき、 $X = X = Ib - \{(Ia + Ic) / 2\}$ で求め、 $^{13}\text{CO}_2$ の吸収強度をYとしたとき、 $Y = Y = Ie - \{(Id + Ig) / 2\}$ で求める。そして、同位体比をRとしたとき、 $R = R = Y / X$ で求める。

【0041】吸収強度を求める方法として、図8のb、e点の2点のみの信号値を両吸収強度とする方法もあるが、この2点のみを使用する方法であるとロックイン増幅器15の出力信号にDCオフセットが発生した場合、吸収強度に測定誤差が含まれ、結果として同位体比の測定誤差が増加するという問題があるが、この発明ではa、b、c点とd、e、f点の各3点のピーク値より吸収強度を求めているので、DCオフセットが発生しても、計算によりそれがキャンセルされ、このような問題が生じない。

【0042】なお、図1例において、2 μm 帯のLDとは波長範囲が略1.9～2.1 μm で、常温連続発振す

るLDのことを意味する。

【0043】このように2 μm 帯のLDを用いて CO_2 の光吸収強度が大きい、特に $^{13}\text{CO}_2$ の吸収強度が大きいスペクトルを測定しているのでスペクトルを高感度で測定できることから、呼気中の CO_2 を濃縮するための前処理が不要となる。

【0044】また、その $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ の両吸収強度を6点の測定のみで求めているので高速に、言い換えれば、短時間で同位体比の測定が行える。この実施の形態では30秒程度で測定することができる。その上、小型で信頼性の高いLDをレーザ光源として用いているので、信頼性が高く小型の炭素同位体分析装置を構築することができる。

【0045】2 μm 帯のLDの使用により炭素同位体分析装置として特に優れた性能が得られる理由について「A. LD光源の選定」、「B. 2 μm LDの選定」の順で説明する。

【0046】なお、この特許出願の目的は、上述したように、臨床の場で高速かつ高精度に同位体の分析ができ、しかも小型で廉価な炭素同位体分析装置を提供することにある。測定原理はレーザ分光法を用いており、実現のためのレーザ光源の選定はこの同位体分析装置の性能及び価格を決める最大のキーポイントになっている。

【0047】A. LD光源の選定

波長可変なレーザ光源として色素レーザ、固体レーザ、LD等がある。色素レーザと固体レーザはアルゴンガスレーザ、高出力なLD等の励起用のレーザ光源が必要なので非常に高価である。また、波長選択素子を制御して波長掃引を行うので高速での波長掃引が難しく測定に時間がかかる等の問題がある。一方、LDは励起レーザ光源が不要であって、小型かつ廉価であり、さらに、LDの駆動電流を制御することで簡単に高速で（短時間に）波長を可変することができるので、この目的のレーザ光源として適している。

【0048】B. 2 μm LDの選定

CO_2 の吸収スペクトルは可視光～赤外光域で多く存在し、同位体分析に使える $^{13}\text{CO}_2$ のスペクトルは1.

4、1.6、2.0、4.3 μm 帯等にある。これらのスペクトルの中、4.3 μm 帯の吸収強度が最大であるので分析に最適であるが先に述べたように、そのためのLDは鉛塩系材料の材料を用いた赤外光域のLDであり、常温では発振しない。そのため、液体ヘリウムや液体窒素でLDを冷却する必要があり、高価で大型の冷凍機が冷却のために必要となる。また、鉛塩系のLDは縦マルチモードで発振するので、回折格子等を用いて縦マルチモードから1個のモードを選択する必要があり、選択のための光学系が必要となるという煩雑さもある。さらに、波長2 μm 以上ではレンズ等の光学材料として、廉価なガラス（BK7）が使用できず、高価なジंकセレンが必要である。さらにまた、光検出器も液体窒素で冷

却する必要がある。その結果、装置が大型、高価になる問題があり、上記目的には適当でない。

【0049】一方、1.4、1.6 μ m帯のLDはInGaAsP系材料で実現でき、常温で連続発振するので前記のような冷凍機は不要となり、また、レンズ等の光学材料も廉価なBK7を使用することができるという利点がある。さらに、小型で廉価な光検出器(InGaAsまたはGeのフォトダイオード)が使用でき、冷却の必要がない等のために上述の鉛塩系のLDのような問題は起きないが、吸収強度が小さいので、CO₂の濃縮が必要となる。

【0050】これらに対して2 μ m帯のLDは常温で連続発振するので冷凍機が不要であり、また、¹³CO₂の吸収強度は2 μ m帯で大きいので、CO₂の濃縮が不要となる。更に光検出器も小型で冷却が不要のInGaAsフォトダイオードが使用できる。このように2 μ m帯LDの使用により他のレーザ光源、他のLDでは得られない優れた炭素同位体分析装置が構築できる。

【0051】以上が2 μ m帯LDの選定理由の説明である。

【0052】次に、図4はこの発明の他の実施の形態の構成を示すものである。この図4例では、図1例の構成に参照セル27を追加し、参照セル27内のガスの吸収スペクトルにLDの波長をロックするようにしたものである。

【0053】図4において、25はビームスプリッタ、26は反射ミラー、27は参照ガスが内封された参照セル、14aは光検出器、他の要素は図1例に示した要素と同様である。参照セル27内には濃度が100%で¹²CO₂と¹³CO₂の存在比が天然存在比であるCO₂又は呼気と同一成分比のガスが封入されている。

【0054】図4中のLD13のレーザ光はビームスプリッタ25で2方向に分けられ、一方向のビームは図1例と同様に試料セル2を通過した後に光検出器14で検出される。他方向のビームは、ミラー26で反射され、参照セル27を通過した後に光検出器14aで検出される。光検出器14aで検出された光は電気信号に変換された後に、ロックイン増幅器16で発振器20の3倍の周波数と同期検波され吸収スペクトルの3fスペクトルが測定される。この3fスペクトルのゼロクロス点にLD13の発振波長がロックされる。他については上記図1例と同様であり、両スペクトルの吸収強度は6点の測定だけで求まる。

【0055】図4例のような構成とすることで、試料セル2内のガスの成分変動の影響を受けることなく、LD13の発振波長を制御することができる。

【0056】図5はこの発明のさらに他の実施の形態の構成を示している。この図5例では、図1例、図4例と同様に、2 μ m帯のLD13の電流を高速で制御して波長掃引を高速で行い、同位体比を高速かつ前処理装置な

して測定することができる。図5において、13は2 μ m帯のLD、2は試料セル、2aは試料ガスの導入口、2bは試料ガスの排出口、14は光検出器、15はロックイン増幅器、17はLDの温度制御部、18はLDの電流制御部、20はLDに電流変調を掛けるための発振器、21はマイクロコンピュータ等を有する制御部、22はピーク値検出器である。

【0057】図5中のLD13の温度が制御部21の信号により温度制御部17で制御され、掃引開始の波長となるように制御されている。また、LD13の電流は制御部21の信号により電流制御部18で適当な光出力となるように制御されている。さらに、発振器20から出力される周波数fの信号により電流変調されて僅かに周波数変調がかけられている。さらにまた、制御部21により電流制御部18を介して¹²CO₂と¹³CO₂のスペクトルの近辺を掃引するように制御されている。このように波長掃引と周波数変調されたLD13からのレーザ光は試料セル2に入射される。試料セル2に入射されたレーザ光はセル内のガスと相互作用し吸収される。試料セル2からの出射光は光検出器14で検出される。光検出器14で検出された信号S1はロックイン増幅器15で発振器20の2倍の周波数2fと同期の取れた信号のみが検出される。

【0058】このようにして検出された信号は光吸収スペクトルの2fスペクトルとなっている。ロックイン増幅器15の出力信号よりピーク値検出器22で2fスペクトルの3点のピーク値を求める。このピーク値に基づいて制御部21により¹²CO₂と¹³CO₂の吸収強度を求め、両吸収強度比より同位体比が求まる。その結果、図1例、図4例と同様にLD13の光強度のドリフトが除去できS/N比のよい信号を検出することができる。

【0059】なお、ピーク値検出器22では波長掃引で測定した2fのスペクトルを微分して3fスペクトルを求め、このゼロクロス点における2fスペクトルの信号強度を制御部21により求めるようにしてもよい。

【0060】この図5例においても、図1例、図4例と同様に、¹³CO₂の吸収強度が大きいスペクトルを測定しているので呼気中のCO₂を濃縮する前処理装置が不要となる。また、LDの電流掃引により¹²CO₂と¹³CO₂の両吸収強度を求めているので高速で同位体比の測定ができる。さらに、LDは信頼性が高く、長寿命かつ小型であるので、信頼性が高く小型の炭素同位体分析装置を構築することができる。

【0061】なお、この発明は上述の実施の形態に限らず、この発明の要旨を逸脱することなく、種々の構成を採りうることはもちろんである。

【0062】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、2 μ m帯のLDを用いて¹³CO₂の光吸収強度が大きいスペクトルを測定しているので、CO₂の濃縮化に

伴う前処理装置が不要となるという効果が達成される。

【0063】また、吸収強度を高速で（短時間に）測定しているので迅速な分析が可能である。

【0064】さらに、小型で信頼性の高いLDを用いているので、臨床で使用可能な小型で信頼性の高い炭素同位体分析装置を構築することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施の形態の構成を示すブロック図である。

【図2】図1例中、制御部の電流制御信号の波形を示す線図である。

【図3】2f信号のピーク値検出の動作説明に供される波形図である。

【図4】この発明の他の実施の形態の構成を示す線図である。

【図5】この発明のさらに他の実施の形態の構成を示す線図である。

【図6】従来のCO₂同位体分析装置の構成を示すブロック図である。

【図7】図6中、LD励起固体レーザーの概略構成を示す線図である。

【図8】同位体分析装置の動作説明に供され、波長掃引により得られる¹²CO₂と¹³CO₂の2fスペクトルを

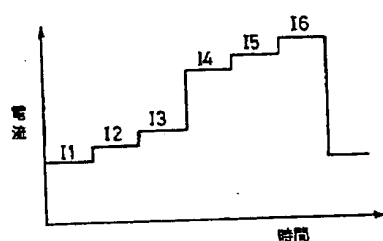
示す波形図である。

【符号の説明】

1…LD励起Tm:YAG固体レーザー	2…試料セル
3…光検出器	4…ロックイン増幅器
5…圧電素子制御部	6…発振器
7…高出力LD	8…光学系
9…Tm:YAGロッド	10…波長選択素子
13…半導体レーザー(LD)	14…光検出器
15、16…ロックイン増幅器	17…温度制御部
18…電流制御部	19…加算器
20…発振器	21…制御部
22…スイッチ	23…スイッチ(マルチプレクサ)
24…反転アンプスプリッタ	25…ビーム
26…反射ミラー	27…参照セル
33…ピーク値検出器	34…微分器

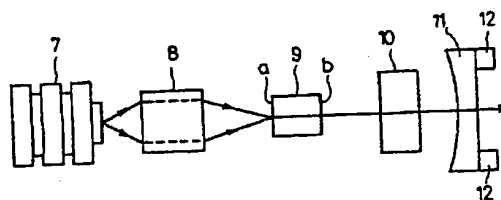
【図2】

FIG. 2



【図7】

FIG. 7



【図8】

FIG. 8

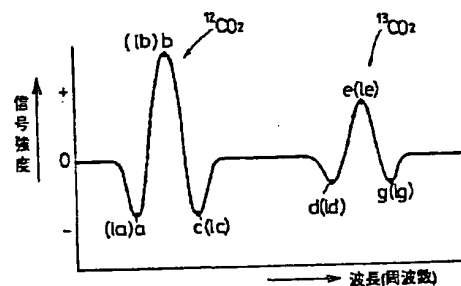
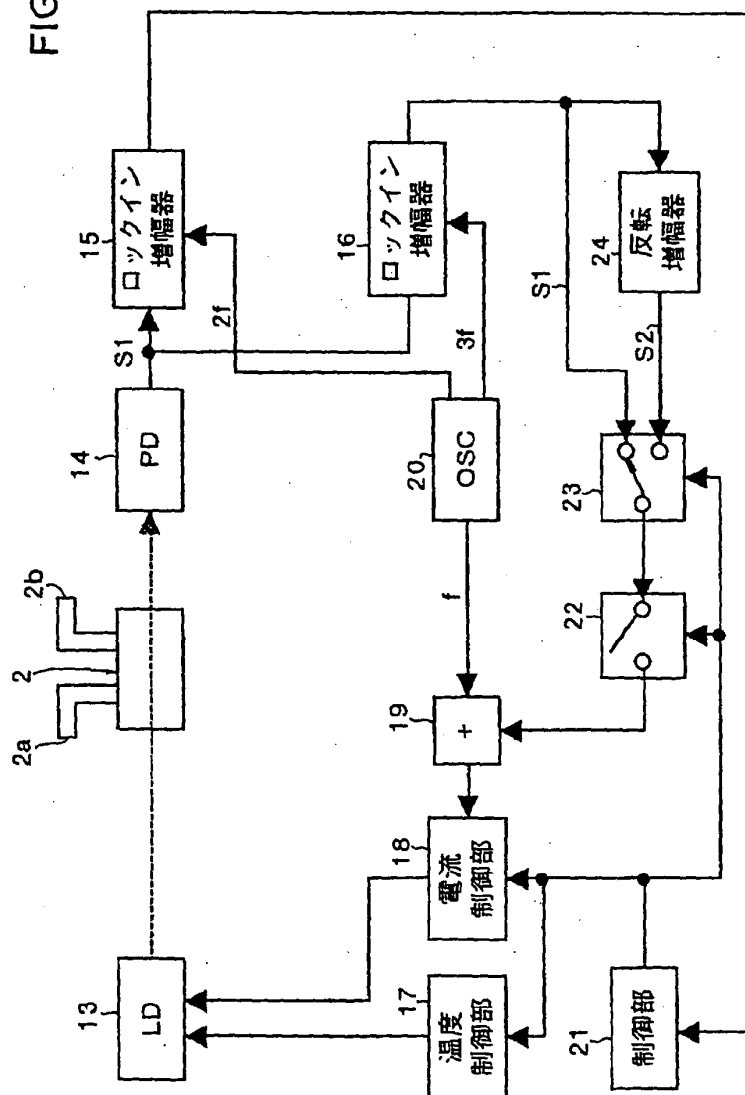
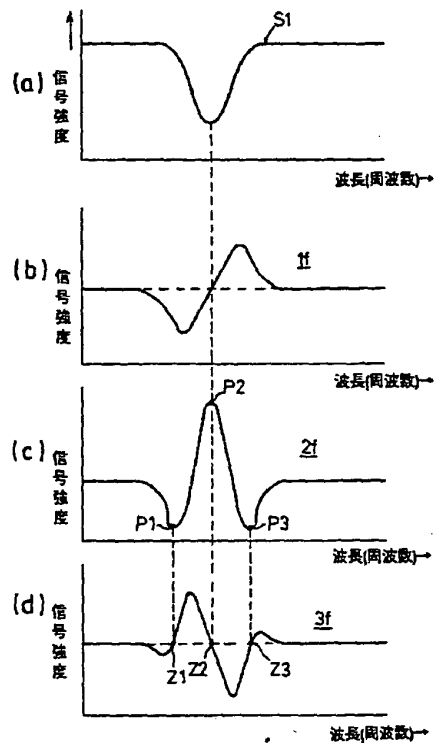


FIG. 1



【図3】

FIG. 3



【図6】

FIG. 6

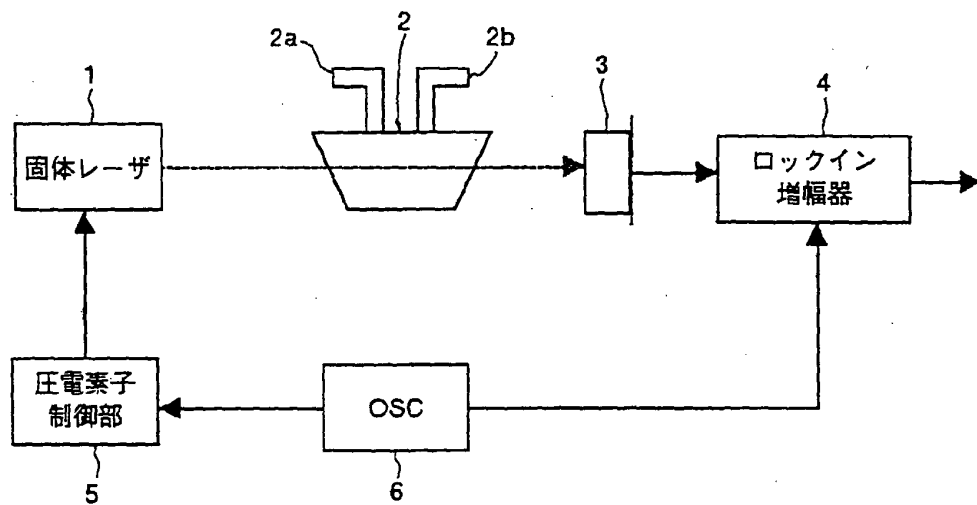
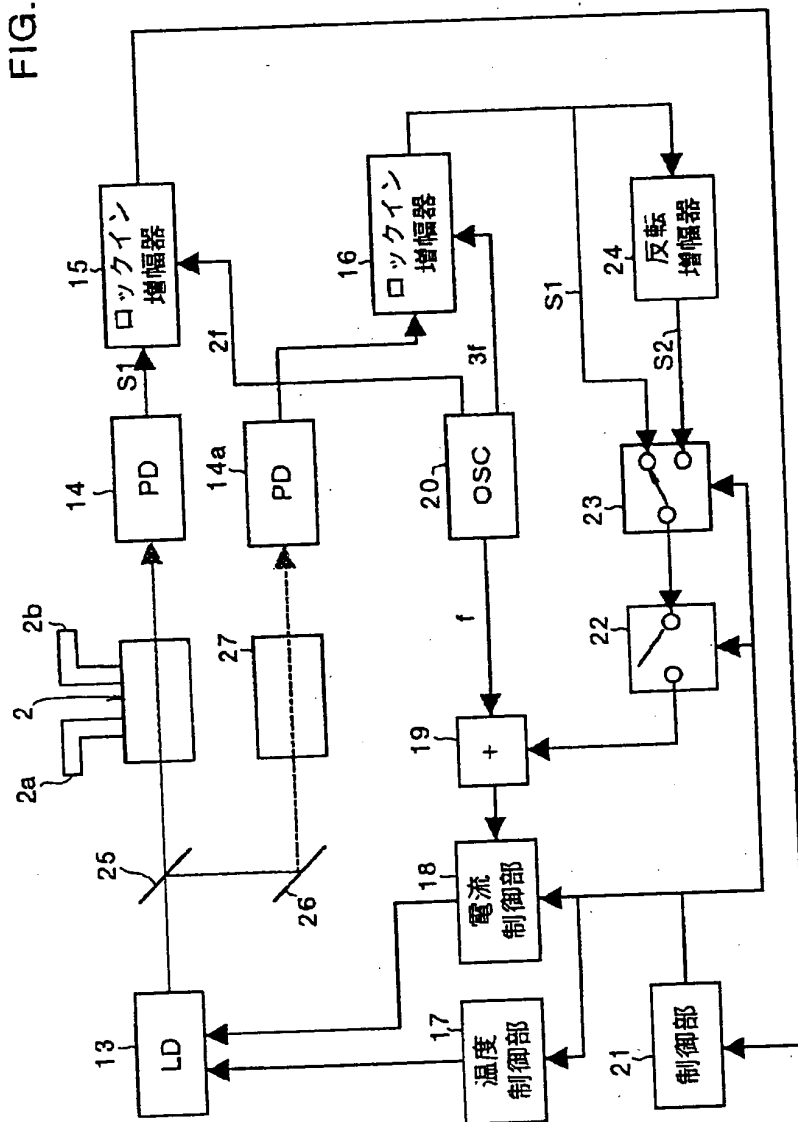


FIG. 4



【図5】

FIG.5

